

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-205444

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和60年(1985)10月17日  
 G 03 C 1/72 7267-2H  
 G 03 F 7/08 1 0 3 7124-2H  
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭発明の名称 感放射組成物及び感放射記録材料

⑮特 願 昭60-34712

⑯出 願 昭60(1985)2月25日

優先権主張 ⑰1984年2月25日⑱西ドイツ(DE)⑲P 3406927.5

⑳発 明 者 アーノルド・シユネラ ドイツ連邦共和国マインツ21・アステルンヴェーク 41  
 —

㉑発 明 者 ヴアルター・ヘルグイ ドイツ連邦共和国バート・ゾーデン・ハーゼンブファート  
 ヒ 7

㉒発 明 者 クルト・エルベス ドイツ連邦共和国フレールスハイム3・フリードリッヒ・  
 シュトルツ・シュトラッセ 3

㉓出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 80  
 ゲゼルシャフト

㉔代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

感放射組成物及び感放射記録材料

## 2 特許請求の範囲

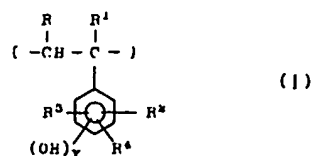
1. a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子帯結合物、

b) 化学線の作用下で強酸を形成する化合物、及び

c) 少なくとも1個の複分解可能なC-O-C結合を有しかつ現像液中での可溶性が酸の作用によつて増大される化合物

よりなる感放射組成物において、この結合物がアルケニルフェノール単位よりなる重合体であることを特徴とする、感放射組成物。

2. 重合体が一般式(I)：



(式中、

R は水素原子、シアニド基、アルキル基又はフェニル基を被らし、

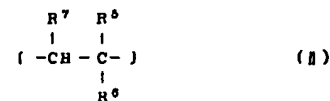
R<sup>1</sup> は水素原子又はハロゲン原子、シアニド基又はアルキル基であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基であり、

x は1～3の数を要する)に相当する単位よりなる、特許請求の範囲第1項記載の感放射組成物。

3. 重合体が式(I)に相当する単位及び他のビニル化合物の単位よりなる共重合体である、特許請求の範囲第2項記載の感放射組成物。

4. 他のビニル化合物の単位が一般式(II)：



(式中、

R<sup>6</sup> は水素原子又はハロゲン原子であるか

又はアルキル基であり、

$R^0$  はアルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、ホルミル基、シアニド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミノカルボニル基であり、

$R^7$  は、 $R^6$  がカルボキシル基である場合、 $R^6$  と結合して酸無水物を形成することができる水素原子又はカルボキシル基である)に相当する、特許請求の範囲第3項記載の感放射組成物。

5. 重合体が一般式(1)(但し、 $x$ は1である)に相当する単位よりなる、特許請求の範囲第2項記載の感放射組成物。
6. 化合物(c)が少なくとも1つのオルトカルボン酸エステル、カルボン酸アミドアセタール、アセタール、エノールエーテル又はアシルイミノカルボネートの群よりなる化合物である、特許請求の範囲第1項記載の感放射組成物。

の範囲第8項記載の感放射記録材料。

### 3 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、基本成分として、

- a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子量結合剤、
- b) 化学線的作用下で強酸を形成する化合物及び
- c) 水によつて分解することができる少なくとも1個のC-O-C結合を有する化合物

よりなりかつ印刷板及びフォトレジストの製造に使用するのに好適である感放射組成物に關する。

#### 従来技術

ポジ型の感光性組成物、すなわち上記成分よりなりかつ露光部で可溶性にされる感光性被膜を得るために使用される組成物は、刊行物に公知である。

前記組成物の大多數は、フェノールホルムアルデヒド縮合生成物、特にノボラックをアルカ

7. 高分子量結合剤30〜90重量% (a)、酸形成化合物0.1〜10重量% (b)及び酸分解可能な化合物5〜70重量% (c)よりなる、特許請求の範囲第1項記載の感放射組成物。

### 8. 支持体ならびに基本的成分として

- a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子量結合剤、
- b) 化学線的作用下で強酸を形成する化合物及び
- c) 少なくとも1個の酸分解可能なC-O-C結合を有しかつ現像液中での可溶性が酸の作用によつて増大される化合物

よりなる記録層から構成された感光性記録材料において、この結合剤がアルケニルフェノール単位よりなる重合体であることを特徴とする、感放射記録材料。

9. 支持体が可視性の透明プラスチックシートよりなり、記録層の他の表面が記録層に対して支持体の場合よりも低い付着力を有する被覆シートによつて被覆されている、特許請求

の可溶性結合剤として含有する。使用することができかつ例えば西ドイツ特許明細書第2718254号に記載されている他のアルカリ可溶性結合剤は、無水マレイン酸とスチレンの共重合体、ビニルアセテートとクロトン酸の共重合体、メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体、又はクロル酢酸によつて変性されたノボラックを包含する。該共重合体は、明らかに好ましいものではない。それ故に、知られている全部の物品は、實質的にノボラックを含有する。しかし、結合剤として使用されるノボラックは、特別の適用に対して欠点を有する。

合成時に予め御定されているノボラック樹脂の化学的構造及び低い分子量のために、この層は比較的脆く、したがつて層の処理中に、例えばマスクと接触させて露光するか又は層をドライレジストとして支持体表面に積層する際に層の破壊が屢々起こる。この特性は、ドライレジスト材料にとつて好ましい比較的大きい層厚の場合には特に苛酷な作用を示す。

欧州特許公開公報第0042562号には、アルカリ可溶性結合剤とともに、他の重合体、例えばポリウレタン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアルキルアクリレート又は水素化ロジン誘導体を、版の可撓性を増大させかつ他の性質を改修するために含有する相当する感光性組成物が記載されている。しかし、該樹脂を添加することによつて、ノボラックの場合とは異なる該樹脂の可溶性の華動、他の性質、例えば現像可能性、酸又はアルカリに対する印刷ステンスルの抵抗は、不利に影響を及ぼされる。

オキノンジアジド及びノボラックを含有する他のポジ型感光性組成物は、公知である。リソグラフィ印刷版の製造に大量に使用される該組成物は、比較的脆い層をも形成する。該感光性系は、特別の性質に変性するために他のアルカリ可溶性化合物とも組合された。西ドイツ特許明細書第232230号には、例えばオナフトキノンジアジドの種々の感光性化合物と、ポリビニルフェノールとの組合せ物

が記載されている。こうして得られた印刷版は、増大した印刷能力及び改善された腐蝕抵抗の利点を有する。この西ドイツ特許明細書には、ノボラックを含有する層の場合に簡単にこなされるように、可塑剤を層に添加することができることが記載されている。現在に到るまで、該材料は、実際には選択されなかつた。

感光性化合物としてのオキノンジアジドよりなる組成物は、酸によつて分解することができる上記化合物よりなる組成物と比較して、感光性が明らかに低いという欠点を有する。これは、特に高い層厚を必要とする適用の際に、例えばドライレジスト処理で不利な作用を示す。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明の課題は、アルカリ性水溶液で現像することができかつ公知の組成物と比較して増大した可撓性を有する感光層を形成する、上記型の感放射線性組成物及び／又は感光性組成物を得ることである。

#### 問題点を解決するための手段

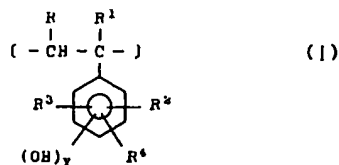
本発明によれば、

- 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子量結合剤、
- 化学線の作用下で強酸を形成する化合物、及び
- 少なくとも1個の酸分解可能なC-O-C結合を有しかつ現像液中での可溶性が酸の作用によつて増大される化合物

よりなる感放射線組成物が得られる。

本発明による組成物の場合、結合剤は、アルケニルフェノール単位よりなる重合体である。

好ましい重合体は、一般式(1)：



(式中、

Rは水素原子、シアニド基、アルキル基又はフェニル基を被わし、

R<sup>1</sup>は水素原子又はハロゲン原子、シアニド基又はアルキル基であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基であり、

Xは1～3の数を表わす)に相当する単位よりなる。

Rは、水素原子であるか又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル基であるのが好ましい。R<sup>1</sup>も水素原子であるのが好ましい。R<sup>1</sup>がアルキル基を被わす場合、このアルキル基は、一般に1～4個の炭素原子、特に1又は2個の炭素原子を有することができ；それは、殊にメチル基である。

置換分R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1個は、水素原子であるのが好ましく、特にこれら置換分の少なくとも2個は、水素原子である。置換分R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がアルキル基又はアルコキシ基を被わす場合、この基は、適当に1～6個、特に1～3個の炭素原子を有する。Xは、3よりも少ないのが好ましく、殊にXは1である。

Xが1である場合、ヒドロキシル基は、全ての $\alpha$ 、 $\beta$ 又は $\gamma$ 位にあることができ；ジ置換(X=2)及びトリ置換(X=3)の場合には、全ての位置の組合せ、特に $\alpha$ 位及び $\gamma$ 位を有することもできる。

基 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の位置は、全く制限されず、ヒドロキシル基の位置によつて決定される。

一般に、前記したアルキル基は、環状鎖又は開鎖を有する、分枝鎖状及び非分枝鎖状の飽和基及び不飽和基を有するものと認めることができ、それは、ハロゲン原子又はヒドロキシル基によつて置換することができるか又はエーテル又はケト基を有することができる。1〜3個の炭素原子を有する非分枝鎖状炭化水素基は、好ましいものである。

式(1)に相当する単位よりなる重合体は、専ら式(1)による構造単位を有する単独重合体であることができるか又は式(1)による単量体及び1個又は幾つかの他のビニル単量体よりなる共重合体であることができる。

スーイゾブチロニトリルの作用によつて行なうこともできる。この種の方法は、<sup>5</sup> ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Sci.)<sup>6</sup>、A-1、7、第2175頁〜第2184頁及び第2405頁〜第2410頁(1969年)、に記載されている。

相当するアルケニルフエノールは、例えば順次に置換又は非置換ヒドロキシベンズアルデヒド及びマロン酸から得られるヒドロキシ桂皮酸の脱カルボキシル化によつて得ることができる。更に、非置換又は置換ビスフエノールAのアルカリ分解により置換 $\alpha$ -炭素原子を有するアルケニルフエノールを生じる。また、相当して置換ヒドロキシアルケニルフエノールを脱水することもできる。製造法は、<sup>5</sup> ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー(Journal of Organic Chemistry)<sup>6</sup>、第23巻、第544頁〜第549頁(1958年)及び<sup>5</sup> ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(Journal of Polymer Science)<sup>6</sup>、Polymer Chemistry版、

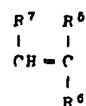
適当な単独重合体又は共重合体の選択は、そのつど意図する適用及び感光層中の他の成分の型に依存する。結合剤の親水性特性は、例えば体系的に阻水性モノマーの含量によつて制御することができる。したがつて他の成分を加減することができる。更に、軟化温度を芳香族化合物上の置換分の選択及びなにかんづくモノマーの選択によつて調節することができる。

単独重合体又は共重合体の分子量は、それぞれ広範な範囲内で変動することができ；好ましい重合体の場合には、 $\overline{M}_n$ は、1000〜200000であり、特に $\overline{M}_n$ は、5000〜100000である。ヒドロキシル基は、一般に100〜約450の範囲内、特に200〜350の間にある。

重合体は、カチオン性開始剤、例えば三弗化硼素エーテル錯化合物の存在下での相当する単量体の塊重合、乳化重合又は溶液重合によつて得ることができる。また、この単量体のラジカル重合を熱、放射又は開始剤、例えばアゾービ

第12巻、第2017頁〜第2020頁(1974年)、に記載されている。

アルケニルフエノール又はビニルフエノールのモノマーとして、一般式：



(式中、

$R^7$ は水素原子又はハロゲン原子であるか又はアルキル基であり、

$R^8$ はアルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、ホルミル基、シアニド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミノカルボニル基であり、

$R^9$ は、 $R^8$ がカルボキシル基である場合、 $R^8$ と結合して環無水物を形成することができる水素原子又はカルボキシル基である)で示される化合物は、好ましいものである。

$R^7$ 又は $R^8$ がアルキル基である場合、このア

ルキル基は、一般に1〜4個の炭素原子を有し；R<sup>o</sup>の代表例は、例えば次のものを包含する：1〜8個の炭素原子を有するアルコキシ基、2〜13個の炭素原子を有するアルキルオキシカルボニル基、2〜9個の炭素原子を有するアシル基及び2〜5個の炭素原子を有するアシルオキシ基。アミノカルボニル基は、置換されていないか又は1〜8個の炭素原子を有する1又は2個のアルキル基によつて置換することができる。

このような化合物の例は、ステレン、 $\alpha$ -クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロルメチルスチレン、3-クロルメチルスチレン又は4-クロルメチルスチレン、4-ブロムスチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アクリルニトリル、アクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルエステル、エーテルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエ

ステル、ヒドロキシエチルエステル及び前記酸の2-エチルヘキシルエステル、メタクリルアミド、アクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルイソブチルケトン、ならびに無水マレイン酸を包含する。

共重合体の例は、次のものを包含する：

(p-, m-, o-) ビニルフェノール/ステレン共重合体、

(p-, m-, o-) ビニルフェノール/アルキルメタクリレート共重合体、

(p-, m-, o-) ビニルフェノール/アルキルアクリレート共重合体、

(p-, m-, o-) イソプロピルフェノール/ステレン共重合体、

(p-, m-, o-) イソプロピルフェノール/アルキルメタクリレート共重合体、

(p-, m-, o-) ビニルフェノール/無水マレイン酸共重合体及び

イソオイゲノール/無水マレイン酸共重合体。

共重合体中のアルケニルフェノール単位の割

合は、組成物の他の成分及び基团する適用に依存する。アルケニルフェノール単位20〜100モル%、特に40〜90モル%を含有する単独体は、普通に本発明による組成物に使用される。

本発明による組成物の製造において、上記結合剤は、酸によつて分解することができる少なくとも1個のC-O-C結合を含有する化合物と組合わせ、その物質を用いて露光下又は高エネルギー放射線の作用によつて酸を形成する。

酸によつて分解することができる化合物としては、第1に次のものを挙げることができる：

a) 少なくとも1個のオルトカルボン酸エステル及び/又はカルボン酸アミドアセタールの基を有する化合物；この化合物は、重合体特性を有することもでき、前記した基は、主鎖中の結合要素として又は側置換分として存在することができる。

b) 主鎖中に反復アセタール基及び/又は反復ケタール基を有するオリゴマー又はポリマー化

合物。

c) 少なくとも1個のエノールエーテル又はN-アシルイミノカルボネート基を有する化合物。

感放射組成物の成分として使用される、型a)に相当する、酸によつて分解することができる化合物は、欧州特許公開公報第0022571号に詳細に記載されており；型b)の化合物を含有する組成物は、西ドイツ国特許明細書第2306248号及び同第2718254号に記載されており；型c)の化合物は、欧州特許公開公報第0006626号及び同第0006627号に記載されている。

結合剤及び開裂可能な化合物の型及び性質は、意図する使用に応じて異なることができ；結合剤は、30〜90重量%、特に55〜85重量%の範囲の割合で存在するのが好ましい。開裂可能な化合物の割合は、5〜70重量%の間、特に5〜40重量%の間で変動することができる。

多数の他のオリゴマー及びポリマー、例えば

ノボラック型のフェノール樹脂又はビニル化合物、例えばポリビニルアセタール、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル及びポリビニルピロリドン（これらは、それ自体モノマーによつて変性することができる。）は、付加的に使用することができる。

前記添加剤の最も有効な割合は、適用に関連した要件及び現象条件に対する影響に依存し、それは、一般にアルケニルフェノール化合物の40%を超えない。特殊な要件、例えば可溶性、付着力、光沢等に適合させるために、感光層は、例えばポリグリコール、セルロースエーテル、例えばエチルセルロース、湿潤剤、均染剤、染料及び微粒状顔料のような物質の少量を付加的に含有することができる。

感放射成分を照射した際に特に強酸を形成するか又は脱離する感放射成分として、多数の公知の化合物及び混合物、例えばジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びインドニウム塩、ハロゲン化合物、ローキノンジアジドスル

ホクロリド及び有機金属ノ有機ハロゲン組合せ物は、使用することができる。

上記のジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びインドニウム化合物は、一般に有機溶剤に可溶であるその塩の形で、通常錯塩、例えば四弗化硼酸、六弗化磷酸、六弗化アンチモン酸及び六弗化砒酸を用いる分離により生じる生成物として使用される。

原理的には、ハロゲン化水素酸を形成するハロゲン含有感放射化合物として、光化学フリーラジカル開始剤、例えば炭素原子上又は芳香環中に1個よりも多いハロゲン原子を有するものとしても知られている全ての有機ハロゲン化合物を使用することができる。このような化合物の例は、米国特許明細書第3515552号、同第3536489号及び同第3779778号、西ドイツ国特許明細書第2610842号ならびに西ドイツ国特許公開公報第2243621号、同第2718259号及び同第3337024号に記載されている。前記化合物の中

で、2個のハロゲン化メチル基、殊にトリクロルメチル基及びトリアジン核中の芳香族又は不飽和置換分、例えば西ドイツ国特許公開公報第2718259号及び同第3337024号に記載されたものを有するトリアジン誘導体は、好ましいものである。このハロゲン含有化合物の作用は、スペクトルにより影響を受けかつなお公知の増感剤によつて改善することができる。

適当な開始剤は、例えば、次のものである：  
4-(ジ-ロープロピルアミノ)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオルボレート、4-p-トリルメルカプト-2, 5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオルホスフェート及び4-p-トリルメルカプト-2, 5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾニウムテトラフルオルボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムスルフェート、4-メチル-6-トリクロルメチル-2-ピロン、4-(3, 4, 5-トリメトキシステリル)-6-トリクロルメチル-2-

-ピロン、4-(4-メトキシステリル)-6-(3, 3, 3-トリクロルプロペニル)-2-ピロン、2-トリクロルメチルベンズイミダゾール、2-トリブロムメチルキノリン、2, 4-ジメチル-1-トリブロムアセチルベンゼン、3-ニトロ-1-トリブロムアセチルベンゼン、4-ジブロムアセチル安息香酸、1, 4-ビス-ジブロムメチルベンゼン、トリス-ジブロムメチル-トリアジン、2-(6-メトキシナフト-2-イル)-、2-(ナフト-1-イル)-、2-(ナフト-2-イル)-、2-(4-エトキシエチルナフト-1-イル)-、2-(ベンゾピラン-3-イル)-、2-(4-メトキシアントラシ-1-イル)-、2-(4-ステリル-フェニル)-、2-(フェナントリ-9-イル)-4, 6-ビス-トリクロルメチル-トリアジン及び実施例中に記載した化合物。

開始剤の量は、開始剤の化学的性質及び混合物の組成に応じて広範に変動することもできる。

有効な結果は、全部の固体に対して約0.1～10重量部、特に0.2～5重量部を使用して得られる。殊に、10μを超える厚さを有する感光層の場合には、比較的少量の酸供与体を使用するのが有利である。

感光性組成物は、付加的に可溶性か微粒状の分散可能な染料と混合することができ、意図する目的に応じてUV吸収剤と混合することもできる。特に、有用であることが見いだされた染料は、殊にカルビノール塩基の形のトリフェニルメタン染料である。成分の殆ども有利な定量的割合は、それぞれ個々の場合に予備試験によつて簡単に定めることができる。

複写処理の技術に常用される全ての材料は、感光性組成物に対する支持体として使用するのに好適である。記載することができる例は、プラスチックフィルム、銅被膜を設けた絶縁板、機械的又は電気化学的に粗面化されかつ必要に応じて陽極酸化されたアルミニウム、木、セラミックス、ガラス及び珪素を包含し、この珪素の

表面は、化学的に変換され、例えば酸化珪素又は二酸化珪素を形成していてもよい。

厚さが10μを超える層の好ましい支持体は、さらに転写層の一時的支持体として役立つプラスチックフィルムである。この目的のため、また着色フィルムのためには、ポリエステルフィルム、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。しかし、ポリオレフィンフィルム、例えばポリプロピレンフィルムを使用することもできる。約10μよりも低い層厚に使用される支持体は、多くの場合に金属である。オフセット印刷板に使用することができる支持材料は、次のものよりなる：付加的に、例えばポリビニルホスホン酸、珪酸塩又は燐酸塩で化学的に前処理された、機械的又は化学的に粗面化され、必要に応じて陽極酸化されたアルミニウム。

被覆は、直接に行なうことができるか又は一時的支持体から、片面又は両面上に銅被膜を有する絶縁板よりなる回路板材料、接層促進前処

理の場合によつては行なつたガラス又はセラミックス材料及び珪素スライスに転写することによつて行なうことができる。また、木、繊維及び有利に映写によつて結像されかつアルカリ性現像液の作用に対して抵抗性を有する多数の材料の表面を被覆することもできる。

被覆後の乾燥には、常用の装置及び条件を引き継ぐことができ、この場合には、感放射線の損失なしに約100℃及び短時間120℃までの温度に耐える。

常用の光源、例えば蛍光灯、パルスキセノン灯、金属ハロゲン化物含有高圧水銀蒸気ランプ及びカーボンアーク灯は、露光に使用することができる。

本明細書中で、「照射」の用語は、約500nmよりも低い波長範囲の化学線の電磁線の作用を意味する。この波長範囲内で放射する全ての照射源は、基本的に適当である。

レーザー照射装置、殊にアルゴンイオンレーザーを照射源として装備している自動処理装置

を使用することは、特に有利である。

照射は、電子ビームにより行なうこともできる。この場合、普通の意味において非感光性である酸形成化合物、例えばハロゲン化芳香族化合物又はハロゲン化高分子炭化水素は、可溶化反応の開始剤として使用することができる。また、X線を画像形成に使用することもできる。

画像に応じて露光したか又は照射した層は、公知方法で、実際に市販のナフトキノンジアド層及びフォトレジスト組成物に使用したのと同じ現像液を使用して除去することができるか、或いは新規材料の複写挙動は、例えば現像液及びプログラム制御される噴霧現像装置のような常用のアクセサリに有利に調整することができる。現像剤水溶液は、例えばアルカリ金属燐酸塩、アルカリ金属珪酸塩又はアルカリ金属水酸化物ならびにさらに緩衝剤及び場合によつては比較的少量の有機溶剤を含有することができる。特別の場合には、溶剤/水混合物を現像液として使用することもできる。最も有効な現像液は、

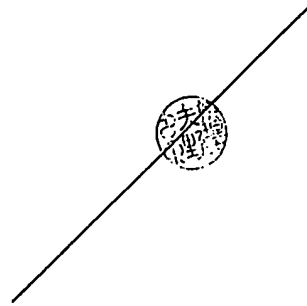
そのつど使用される層を用いて実験される試験により選択することができる。必要に応じて、現像は、機械的に補助することができる。

本発明による感光性組成物を印刷板の製造に使用する場合に、現像された板は、印刷過程での安定性ならびに洗浄剤、現像液及び紫外線により硬化しうる印刷インキに対する抵抗性を増大させるために、ジアラ層が英國特許明細書第1154749号に開示されたように高められた温度に短時間加熱することができる。

本発明によれば、支持体及び上記の感放射組成物を有する記録層よりなる感放射記録材料が、アルカリ現像剤水溶液中での層の可溶性を増大させかつさらに層の照射した部分をアルカリ現像剤水溶液を用いて除去するような程度の用量で画像に応じて化学線に照射されるレリーフ画像の製造法も得られる。本発明による方法において、記録層は、ビニルフェノール単位を有する重合体よりなる結合剤を含有する。

本発明によれば、優れた可撓性を有するポジ

型層は、有効に製造され、このポジ型層がそれを乾燥被膜の形で処理する場合に基板によく付着するという利点を示し、かつ約20～100 $\mu$ 及びそれよりも高い比較的大きい層厚であつても層中に全く亀裂又は破損を示さない。なにかんづく、チップングは切断手段で起こらない。



#### 実施例

以下に、本発明による方法の実施例ならびに本発明による組成物の製造例及び適用例を記載する。

実施例ならびに製造例及び適用例において、%及び量比は、別記しない限り、重量による単位を意味する。

#### 例 1

オフセット印刷板を製造するために、次の被膜溶液を得る：

p-ヒドロキシステレン及びブチルメタクリレート共重合体(ヒドロキシ価 260；ジメチルホルムアミド中での換算比粘度0.35 dl/g) 4重量部、

トリエチレングリコール及びブチルアルデヒドから得られたポリアセタール 1.2重量部、  
2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-オートリアジン 0.05重量部、

クリスタルバイオレット塩基

0.01重量部及び

メチルエチルケトン 94.7重量部。

この被膜溶液をブラッシングによつて粗面化されたアルミニウムシートを被覆するために使用する。乾燥後、1.0～1.5 $\mu$ の範囲内の厚を得る。

このシートを5kWの金銀ハロゲン化物灯の下で5秒間露光し、次に10分間避らせて、このシートを次の溶液で現像する：

メタ珪酸ナトリウム・9H<sub>2</sub>O 5.3重量部、  
磷酸三ナトリウム・12H<sub>2</sub>O 3.4重量部、  
磷酸二水素ナトリウム(無水) 0.3重量部、  
水 91.0重量部。

現像過程で、光線が照射された感光層の部分は除去され、露光されてない画像領域は、支持体上に残留する。大きい印刷能力は、こうして得られた印刷板から得られる。

#### 例 2

ポジ型のドライレジストを得るために、

4-ヒドロキシ-3-メトキシステレン及び



ヘキシルメタクリレートとの共重合体(ヒドロキシ  
シル価 246:ジメチルホルムアミド中の換  
算比粘度 0.36 dL/g) 40重量部、

トリエチレングリコール及びブチルアルデヒ  
ドから得られたポリアセタール11.7重量部、  
2-(4-エトキシナフト-1-イル)-  
4,6-ビス-トリクロルメチル-8-トリア  
ジン 0.5重量部及び

クリスタルバイオレット塩基 0.1重量部を、  
エタノール 50重量部及び  
メチルエチルケトン 60重量部に溶  
解する。

この溶液を厚さ26μの二軸延伸したヒート  
セットポリエチレンテレフタレートフィルム上  
に回転塗布し、次に100℃で10分間後焼付  
する。25μの厚膜が生じる。ダスト及び極き  
傷から保護するように、ポリエチレンカバー  
フィルムを付加的に所々に貼合せる。

このドライレジスト被膜は、優れた可撓性を  
示す。支持フィルム上に存在するレジスト被膜

は、屈中に亀裂又は剥け目を生じることなしに  
簡単に折畳まれる。

印刷回路板を製造するために、カバーフィル  
ムをこのドライレジスト被膜から剥き取り、次  
に市販の貼合せ機を使用し、ドライレジスト被  
膜を、厚さ35μの銅被膜を片面又は両面上に  
有する絶縁材料よりなる清掃した、前加熱した  
支持体に貼合せる。支持フィルムの剥離及び後  
焼付けの後、この材料をオリジナルの下で5kW  
の金属ハロゲン化物灯を使用して(距離110  
cm)約50秒間露光し、次に10分間遅らせて  
例1に記載の現像液中で1分間現像する。形成  
されたレジストステンシルは、除に銅及びPb/  
Sn合金の電気メッキを析出させると、優れた  
電気メッキ抵抗性を示す。

こうして処理された板は、その後に再び露光  
しかつ現像することができる。析出した銅をエ  
ッチングした後、印刷回路板は得られる。

#### 例3

例2を繰り返すが、ヒドロキシシル価 280

及びジメチルホルムアミド中での換算比粘度  
0.478 dL/gを有する4-ヒドロキシステレ  
ン及び2-エチル-ヘキシルメタクリレートとの  
共重合体を、4-ヒドロキシ-3-メトキシス  
チレン及びヘキシルメタクリレートとの共重合体  
の代りに使用する。

この場合も、可撓性及び銅基板への付着力が  
優れているポジ型のドライレジストが得られる。

#### 例4

4-イソプロペニルフェノール及びメチルメ  
タクリレートとの共重合体(ヒドロキシシル価310、  
ジメチルホルムアミド中での換算比粘度0.189  
dL/g) 8重量部、

オルトネフトリメチルを4-オキサ-6,6-  
ビス-ヒドロキシメチル-オクタン-1-オ  
ールと縮合させることによつて得られた高分子  
量オルトエステル 0.8重量部、

2-(4-ステリルフェニル)-4,6-ビス-  
トリクロルメチル-8-トリアジン

0.03重量部及び

メチルエチルケトン 180重量部中の  
クリスタルバイオレット塩基 0.01重量部  
から調成された被膜溶液を、ワイヤブラシを用  
いて粗面化したアルミニウム支持体上に塗布し、  
乾燥する。得られた感光剤は、約1.5 g/m<sup>2</sup>の  
膜重量を有する。

印刷板を例1に記載した光源を使用してオリ  
ジナルの下で5秒間露光する。

NaOH 0.6%、  
メタ珪酸ナトリウム・5H<sub>2</sub>O 0.5%及び  
水 97.9%中の  
ロ-ブタノール 1.0%

よりなる溶液を用いて30秒間現像した後、オ  
リジナルの明確なコピーが得られる。照射され  
てない部分は、オフセット印刷板に常用されて  
いるような脂溶性インキで着肉することができ  
る。

#### 例5

フォトレジスト溶液を

4-ヒドロキシステレン及びスチレンの共重

合体(ヒドロキシル価 260;ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.176 dL/g)

12.5重量部、

トリエチレングリコール及び2-エチル-プロピルアルデヒドのポリアセタール 2.1重量部、  
2-(4-スチリル-フェニル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-ε-トリアジン

0.1重量部

及び2-エトキシ-エチルアセテート

85重量部中の

クリスタルバイオレット塩基 0.05重量部から得る。

次に、この溶液を0.2μの孔直径(millipore)を有するフィルターに通過させる。

レジストをSiO<sub>2</sub>被膜を有するウエファー上に回転塗布し、1.0μの膜厚を処理中に得る。

その後、試験画像マスクをウエファーと緊密に接触させて置き、このウエファーを4.5mW/cm<sup>2</sup>の強度を有する波長365nmの紫外線に15秒間露光する。

次に、10分間遅らせて、現像を例1の現像液を使用して40秒間実施する。

得られた画像パターンは、1.0μの分解能を示す。

#### 例6

フォトレジスト溶液を

4-ヒドロキシスチレン及びヘキシルメタクリレート共重合体(ヒドロキシル価 290;ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.55 dL/g) 55重量部、

例5に記載のポリアセタール 15重量部、

2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-ε-トリアジン 0.4重量部、

クリスタルバイオレット塩基 0.07重量部、エタノール 170重量部

から得る。

この溶液を使用し、例2に相当する、即ち25μのポジ型ドライレジスト被膜を得る。ドライレジストは、上記方法で印刷回路板を製造

するために使用することができる。レジストは、優れた可溶性及び銅に対する良好な付着力を示す。

共重合体を同量のノボラックによつて代えた、上記組成物のドライレジストは、フレークの形成及び切断時の破損を示し、さらにレジスト膜は、カバーフィルムを剥ぎ取った際に脆々支持体から剥がされる。

#### 例7

次に、新規の結合剤が電子ビームに敏感である所に使用するのに好適であることを示す：

約1μの厚さで機械的に粗面化されたアルミニウムに適用されかつ

例6による共重合体 70重量部、

2-プロチル-2-エチル-プロパンジオールビス-(5-プロチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-イル)-エーテル

25重量部及び

例1に記載したトリアジン 5重量部

から構成されている所を11kVの電子ビーム

で照射する。

5μAのビーム電流を用いると、例1の現像液を120秒間作用させた後に10cm<sup>2</sup>の領域を可溶化するのに4秒間の照射時間で十分であり；これは、7.4×10<sup>3</sup> dps/cm<sup>2</sup>の上記剤の感度に対応する。

#### 例8

フォトレジスト溶液を

イソイグノール及び無水マレイン酸の共重合体(換算比粘度：ジメチルホルムアミド中 0.343 dL/g) 10重量部、

例1に記載したポリアセタール 1.9重量部、  
2-(4-スチリル-フェニル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-ε-トリアジン

0.1重量部及び

1-メトキシ-2-プロパノール 40重量部から得る。

次に、この溶液を0.2μの孔直径を有するフィルターに通過させる。SiO<sub>2</sub>被膜を有するウエファー上への回転塗布後、1.2μの膜厚が生

じる。

その後、試験画像マスクをウエファーと緊密に接触させて置き、露光を  $4.5 \text{ mW/cm}^2$  の強度を有する波長  $365 \text{ nm}$  の紫外線を使用して15秒間実施する。

次に、10分間遅らせて、現像を例1の現像液 ( $\text{H}_2\text{O}$  で1:1に希釈した) を使用して30秒間行なう。

得られた画像パターンは、 $1.5 \mu$  の分解能を示す。

#### 例9

高いレジスト剤を得るために、

3-ヒドロキシステレン及びローヘキシルメタクリレートの共重合体 (ヒドロキシル価 298、ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.30)

13.5重量部、

クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック (DIN 53181による融点範囲  $105 \sim 120^\circ\text{C}$ )

5.8重量部、

例1に記載したポリアセタール 5.3重量部、

2-(3-メトキシナフト-2-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチレン-8-トリアジン

0.15重量部、

クリスタルバイオレット塩基

0.02重量部及び

メチルエチルケトン

68.5重量部

から溶液を得る。

トリクロル酢酸及びポリビニルアルコールよりなる溶液で前処理した、ポリエチレンテレフタレートの一軸延伸した、ヒートセットの厚さ  $26 \mu$  のフィルムをこの溶液で塗布し、厚さ  $18 \mu$  の不変のレジスト層がその上に形成されるような方法で乾燥する。

印刷回路板を製造するために、このドライレジストを例2に記載したように予熱した支持体に貼合せ、かつオリジナルの下で5kWの金属ハロゲン化物灯を使用して50秒間露光する。次に、10分間遅らせて、現像を濃度1%のNaOH溶液を用いて実施する。

生じる画像パターンは、優れた付着力及び電

気メッキ抵抗性を示す。鉛/銅の電気メッキの析出ならびに繰り返される微細化及びエッチングの後で、印刷回路板が得られる。

#### 例10

4-ヒドロキシステレン及びローヘキシルメタクリレートの共重合体 (ヒドロキシル価 309、ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.289 dL/g)

20.0重量部、

例1に記載したポリアセタール

5.33重量部、

例9に記載したトリアジン

0.14重量部、

クリスタルバイオレット塩基

0.02重量部、

変性シリコールグリコール

0.0025重量部及び

メチルエチルケトン

20.0重量部

から構成された被覆溶液を使用し、ブラッシングによつて粗面化したアルミニウムシートを被覆する。乾燥後、 $1.0 \sim 1.5 \mu$  の範囲内の層厚が得られる。

この層は、優れたレベリング性によつて区別

される。

例1に記載した光源を使用してのオリジナルの下での露光及び例1に記載した現像液を用いての現像の後、オリジナルの明確なコピーが得られる。露光されてない領域は、脂肪性インキで着肉することができ、こうして得られた印刷板は、多数のコピーを印刷するために使用することができる。

#### 例11

ポジ型のドライレジストを得るために、

4-ヒドロキシステレン及びブチルアクリレートの共重合体 (ヒドロキシル価 263、ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.402 dL/g)

1.0重量部、

例1に記載したポリアセタール

2.1重量部、

例4に記載したトリアジン

0.1重量部及び

メチルエチルケトン

3.0重量部中の

クリスタルバイオレット塩基 0.015重量部から構成された溶液を例2の記載と同様にポリエチレンテレフタレートフィルム上に回転塗布

する。生じるドライレジスト被膜は、著しく良好な弾性を有する。

このドライレジスト被膜は、例2と同様に印刷回路板を製造するために使用することができる。

代理人 非理士 矢 野 敏 雄  
(ほか1名)

